

SÉRIE A N° 375

N° D'ORDRE :

399

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

**François KERTÉSZ**

Ingénieur-chimiste

Diplômé de l'École Polytechnique de Stuttgart

---

**1<sup>re</sup> THÈSE** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ DE L'ION  
CADMIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

**Soutenues le 28 Juin 1938 devant la Commission d'examen**

---

MM. P. JOB . . . . . *Président.*

R. AUDUBERT. . . . .  
F. PERRIN. . . . . } *Examineurs.*

---

PUBLICATION DE LA  
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

1938



SÉRIE A n° 375  
N° D'ORDRE :  
399

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

**François KERTÉSZ**

Ingénieur-chimiste  
Diplômé de l'École Polytechnique de Stuttgart

1<sup>re</sup> THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ DE L'ION  
CADMIUM.

2<sup>e</sup> THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **28 Juin 1938** devant la Commission d'examen

MM. P. JOB . . . . . *Président.*  
R. AUDUBERT. . . . .  
F. PERRIN. . . . . } *Examineurs.*

PUBLICATION DE LA  
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

1938

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## MM.

Doyen honoraire .....

M. MOLLIARD.

Doyen .....

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

*Professeurs honoraires...*

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

Émile PICARD.

Léon BRILLOUIN.

GUILLET.

PÉCHARD.

FREUNDLER.

AUGER.

BLAISE.

DANGEARD.

LESPIEAU.

MARCHIS.

VESSIOT.

PORTIER.

MOLLIARD.

LAPICQUE.

G. BERTRAND.

H. ABRAHAM.

Charles FABRY.

Léon BERTRAND.

P. WINTREBERT.

O. DUBOSQ.

BOHN.

## PROFESSEURS

M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).

G. URBAIN..... T Chimie générale.

Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.

Jean PERRIN..... T Chimie physique.

E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.

A. COTTON..... T Recherches physiques.

J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.

Charles PÉREZ..... T Zoologie.

E. RABAUD..... T Biologie expériment.

M. GUICHARD..... T Chimie minérale.

Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.

L. BLARINGHEM... T Botanique.

G. JULIA..... T Mécanique analytique et mécan. céleste.

C. MAUGUIN..... T Minéralogie.

A. MICHEL-LÉVY... T Pétrographie.

H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.

A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie.

L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.

Eugène BLOCH..... T Physique

G. BRUHAT..... T Physique.

E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique.

A. DEBIERNE..... T Physique générale et radioactivité.

A. DUFOUR..... T Physique (P. C. B.).

L. DUNOYER..... T Optique appliquée.

A. GUILLIERMOND.. T Botanique.

M. JAVILLIER..... T Chimie biologique.

L. JOLEAUD..... T Paléontologie

ROBERT-LÉVY..... T Physiologie comparée.

F. PICARD..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Henri VILLAT..... T Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB..... T Géologie.

P. PASCAL..... T Chimie minérale.

M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et calcul intégral.

E. ESCLANGON..... T Astronomie.

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS T Chimie organique.

H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.

FOCH..... T Mécanique expérimentale des fluides.

PAUTHENIER..... T Physique (P. C. B.).

De BROGLIE..... T Théories physiques.

CHRÉTIEN..... T Optique appliquée.

P. JOB..... T Chimie générale.

LABROUSTE..... T Physique du Globe.

PRENANT..... T Anatomie et histologie comparées.

VILLEY..... T Mécanique physique et expérimentale.

COMBES..... T Physiologie végétale.

GARNIER..... T Mathématiques génér.

PÉRÈS..... T Mécanique théorique des fluides.

HACKSPILL..... T Chimie (P. C. B.).

LAUGIER..... T Physiologie générale.

TOUSSAINT..... T Technique Aéronaut

M. CURIE..... T Physique (P. C. B.).

G. RIBAUD..... T Hautes températures

CHAZY..... T Mécanique rationnelle.

GAULT..... T Chimie (P. C. B.).

CROZE..... T Recherches physiques

DUPONT..... T Théories chimiques.

LANQUINE..... T Géologie structurale et

VALIRON..... T Géologie appliquée.

BARRABÉ..... T Mathématiques génér.

MILLOT..... T Géologie structurale et

BARRABÉ..... T géologie appliquée.

MILLOT..... T Biologie animale

F. PERRIN..... T (P. C. B.).

VAVON..... T Théories physiques.

G. DARMOIS..... T Chimie organique.

CHATTON..... T Calcul des probabi-

AUBEL..... T lité et Physique

Jacques BOURCART.. T mathématique.

CHATTON..... T Biologie maritime.

AUBEL..... T Chimie biologique.

Jacques BOURCART.. T Géographie physique

M<sup>me</sup> JOLIOT-CURIE.. T et Géologie dynami-

PIANTEFOL..... T que.

GRASSÉ..... T Physique générale et

PRÉVOST..... T Radioactivité.

PIANTEFOL..... T Biologie végétale

CABANNES..... T (P. C. B.).

GRASSÉ..... T Enseignement de Phy-

PRÉVOST..... T sique.

GRASSÉ..... T Biologie animale

PRÉVOST..... T (P. C. B.).

PRÉVOST..... T Chimie (P. C. B.).

Secrétaire .....

A. PACAUD.

Secrétaire honoraire.....

D. TOMBECK.



A MON PÈRE, A MA MÈRE

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude à M. René AUDUBERT, Directeur du Laboratoire de Chimie physique et d'Electrochimie à l'Ecole Pratique des Hautes Études, chargé de cours à la Sorbonne, qui m'a encouragé à poursuivre ces recherches, exécutées dans son laboratoire et m'a aidé de ses suggestions.

Je tiens également à remercier vivement M<sup>lle</sup> M. QUINTIN, Chargée de recherches, assistante au laboratoire de physique de l'Institut de Chimie, pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter au cours de la réalisation de mon travail et pour les conseils éclairés qui m'ont permis de mener celui-ci à bonne fin.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ DE L'ION CADMIUM

---

## INTRODUCTION

---

La théorie classique d'ARRHENIUS [1] qui postulait un équilibre entre les ions et les molécules non dissociées d'une solution, a rendu d'immenses services. Elle a été vérifiée pour toute une classe d'électrolytes : les électrolytes faibles, mais toutes les tentatives de vérification ont échoué dans le domaine des électrolytes forts.

Pendant longtemps on a considéré le comportement des électrolytes forts comme des exceptions que l'on a cherché à expliquer en introduisant des hypothèses supplémentaires physiques ou chimiques. On pouvait penser que ces divergences s'atténuaient avec la dilution, mais les prévisions de la théorie restent incompatibles avec l'expérience même dans le cas des solutions infiniment diluées.

Pour éviter ces difficultés LEWIS a établi une doctrine thermodynamique rigoureuse des solutions [2], [3]. Il a introduit une nouvelle grandeur : l'activité. Considérons des ions d'une espèce donnée passant d'un certain état (à la concentration  $c$  en mol. gr. /litre) à un deuxième état, pris comme état de référence (état standard). La variation de l'énergie libre correspondante s'exprime par la formule suivante :

$$(1) \quad \Delta F = RT \log \frac{a}{a_0},$$

où  $a$  représente l'activité des ions dans l'état considéré, et  $a_0$  celle dans l'état standard. Si on prend  $a_0 = 1$ , l'expression précédente se réduit à :

$$(1 \text{ bis}) \quad \Delta F = RT \log a.$$

l'activité  $a$  est ainsi une grandeur relative. Pour déterminer cette grandeur, on peut donc se servir de tout phénomène permettant une mesure de la variation de l'énergie libre.

En désignant par  $f$  le rapport de l'activité à la concentration, l'équation (1) devient :

$$(2) \quad \Delta F = RT \log c + RT \log f,$$

$f$  est appelé coefficient d'activité. Le terme  $RT \log f$  correspond à l'écart que présente la solution par rapport à une solution idéale. On peut donc considérer l'activité comme une concentration hypothétique devant être introduite à la place de la concentration réelle dans toutes les formules thermodynamiques en particulier dans la loi d'action des masses.

Le système de LEWIS qui n'apporte aucune explication sur la nature des

forces entrant en jeu, permet cependant de dégager quelques règles précises relatives aux propriétés des électrolytes forts.

Ces lois dues à l'école de LEWIS et à BRONSTED sont strictement expérimentales ; elles concernent les coefficients d'activité en solution aqueuse diluée et peuvent être résumées de la façon suivante :

1. Le coefficient d'activité d'un des ions en solution diluée dépend de la valence.

2. Dans le domaine des solutions diluées, le coefficient d'activité d'un ion donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique, cette dernière grandeur étant définie par l'expression :

$$(3) \quad \mu = \sum_i c_i z_i^2$$

où  $\mu$  représente la force ionique,  $c_i$  la concentration et  $z_i$  la valence des ions d'espèce  $i$ . Le logarithme du coefficient d'activité est proportionnel à la racine carrée de la force ionique :

$$(4) \quad \log f = k\sqrt{\mu},$$

$k$  étant une constante universelle ne dépendant que de la température. Grâce à cette loi, dite de l'indépendance des coefficients d'activité, on peut calculer le coefficient d'activité de tous les ions si on connaît le coefficient d'activité de l'un d'eux.

Divers auteurs ont essayé de rendre compte des lois des électrolytes forts. Une école purement chimique voulait expliquer les écarts entre la théorie d'ARRHÉNIUS et l'expérience par la formation de complexes ou par l'hydratation des ions en admettant la validité de la loi d'action des masses sous sa forme classique. Cette hypothèse soutenue principalement par ROTH [5] et DRUCKER [4] est sans doute vraie dans quelques cas particuliers mais n'explique pas la formule (4).

Une autre école par contre a admis que les électrolytes forts sont presque complètement dissociés et que l'équilibre entre ions et molécules est négligeable. BJERRUM [6] a fait cette hypothèse en étudiant les propriétés optiques des électrolytes colorés. BJERRUM et Van LAAR ont essayé de rendre compatibles les propriétés des électrolytes forts et l'hypothèse d'une dissociation totale en admettant que les ions chargés s'influencent mutuellement. Cette action est la cause des anomalies des électrolytes forts. Ces auteurs furent les premiers à prendre en considération les forces d'interaction ionique qui sont la base de la théorie actuelle.

Plusieurs auteurs ont essayé de calculer l'intensité de ces forces d'action mutuelle (HERZ [7], MILNER [9], GOSH [11] etc.) mais aucun n'a abouti à une solution convenable du problème.

Le grand mérite de DEBYE, HÜCKEL et de leur école [12-17] est d'avoir pu formuler d'une façon mathématique correcte les forces d'interaction ionique. La théorie qu'ils ont développée dès 1923, constitue une contribution fondamentale de la connaissance profonde des électrolytes forts. Cette théorie postule la

dissociation complète de cette classe d'électrolytes et explique les anomalies par rapport à une solution idéale de même concentration par les attractions électrostatiques qui se produisent à une distance supérieure à l'interaction chimique. Par des considérations de probabilité DEBYE admet que chaque ion central considéré pendant un temps relativement long par rapport à celui des fluctuations browniennes ( $10^{-12}$  sec.) est en moyenne entouré d'une atmosphère d'ions de charge contraire à celle de l'ion central. Il faut alors calculer la valeur moyenne dans le temps du potentiel électrique en un point de l'atmosphère ionique.

Si l'on combine la loi d'attraction électrostatique (loi de Coulomb) et le principe de répartition de BOLZMANN, on trouve que le potentiel  $\varphi$  en un point de l'atmosphère ionique (à la distance  $r$  de l'ion central) satisfait à l'équation différentielle :

$$(5) \quad \Delta \varphi_i = - \frac{4\pi}{D} \sum_i \varepsilon z_i n_i e^{-\frac{\varepsilon z_i \varphi_i}{KT}},$$

où les différentes lettres ont la signification suivante :

$D$  = la constante diélectrique du milieu

$\varepsilon$  = la charge de l'électron

$z_i$  = la valence de l'ion de l'espèce  $i$

$n_i$  = le nombre d'ions par  $\text{cm}^3$

$K$  = constante de Boltzmann

$T$  = température absolue.

Si l'on développe l'exponentielle en série et si l'on s'arrête aux deux premiers termes, on a :

$$(6) \quad e^{-\frac{\varepsilon z_i \varphi_i}{KT}} \cong 1 - \frac{\varepsilon z_i \varphi_i}{KT}.$$

L'équation (5) peut être intégrée et elle conduit à la relation suivante :

$$(7) \quad \varphi_i(r) = \frac{\varepsilon z_i}{Dr} - \frac{\varepsilon z_i}{Dr} \left[ 1 - \frac{e^{x(a-r)}}{1 + za} \right]$$

où

$$x = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 DKT}} \cdot \sqrt{\sum c_i z_i^2} = A \sqrt{\mu};$$

$N$  étant le nombre d'Avogadro et  $a$  le diamètre de l'ion. Le premier terme du membre de droite de l'équation (7) représente le potentiel dû à l'ion central et le deuxième terme le potentiel dû à l'atmosphère ionique :

$$(8) \quad \Phi = - \frac{\varepsilon z_i}{Dr} \left[ 1 - \frac{e^{x(a-r)}}{1 + za} \right]$$

Comme nous l'avons vu dans la formule (2), le terme  $RT \log f$  représente l'écart entre la solution réelle et une solution idéale.  $\log f$  peut être calculé à

partir du travail  $W$  fourni pour introduire sur tous les ions leurs charges. La définition de l'énergie libre donne :

$$(9) \quad RT \log f = \frac{\delta W}{\delta N},$$

où  $N$  désigne le nombre total d'ions dans le volume considéré. Le travail de charge  $W$  peut être évalué à partir du potentiel de l'atmosphère ionique. On a :

$$(10) \quad W = \sum_{i=1}^N \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \Phi(\lambda \varepsilon z_i) d\lambda.$$

Le calcul de cette intégrale conduit à la relation suivante :

$$(11) \quad \log f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DKT} \frac{z}{1 + za}.$$

Dans le cas de solutions diluées  $za$  est négligeable par rapport à 1 :

$$(12) \quad \log f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DKT} z.$$

Si l'on remplace  $z$  par sa valeur en exprimant la concentration en molécules-grammes par litre de solution, on a enfin :

$$(13) \quad \log f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DKT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000DKT} \sum c_i z_i^2},$$

Ainsi DEBYE a réussi à démontrer les principes posés par LEWIS et BRONSTED et a donné l'expression de la constante universelle de la formule (4).

Mais les formules de DEBYE et HÜCKEL ne sont que des lois limites. Elles ne sont valables qu'autant qu'il est légitime de ne prendre que deux termes dans le développement en série de l'exponentielle figurant dans l'expression du potentiel (solutions diluées, valence peu élevée).

GRONWALL, LA MER et SANDVED [19, 20, 21] ont généralisé les formules de DEBYE en prenant deux termes de plus dans ce développement en série ; ils ont obtenu une solution dont le premier terme est identique à la solution donnée par DEBYE et HÜCKEL.

Dans le cas d'un sel donnant en solution deux sortes d'ions de valences  $z_1$  et  $z_2$  (cas des sels que nous avons étudiés expérimentalement), le coefficient d'activité de l'un des ions est donné par la relation :

$$(14) \quad \log f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DKTa} \frac{x}{1+x} - z_i^3 (z_1 + z_2) \left( \frac{\varepsilon^2}{KTDa} \right)^2 \left[ \frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x) \right] \\ + z_i^4 (z_1 + z_2)^2 \left( \frac{\varepsilon^2}{KTDa} \right)^3 \left[ \frac{1}{2} X_3^*(x) - 2Y_3^*(x) \right] \\ + z_i^4 (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) \left( \frac{\varepsilon^2}{KTDa} \right)^3 \left[ \frac{1}{2} X_3(x) - 2Y_3(x) \right],$$

dans laquelle  $x$  représente  $za$  ;  $z$  ayant la même signification que précédemment.  $X_1$ ,  $X_2$  etc., sont des fonctions de  $x$  calculées numériquement par GRONWALL et LA MER pour un certain nombre de valeurs de  $x$ .

## OBJET DU TRAVAIL

---

Dans une série de recherches récentes, M. QUINTIN [18] a étudié les propriétés électrochimiques d'un grand nombre de sels de métaux lourds du point de vue de la théorie de DEBYE et HÜCKEL et elle a apporté des précisions importantes à la connaissance de ces sels. L'objet du présent travail est une contribution expérimentale à l'étude des interactions ioniques. Nous avons déterminé le coefficient d'activité de l'ion cadmium dans différents sels d'acides organiques forts, dont l'étude a été amorcée dans le cas du benzène sulfonate de cadmium [18<sup>bis</sup>]. Il était intéressant de voir si la grandeur de l'anion organique exerce une influence sur le coefficient d'activité de l'ion métallique et sur le rayon de celui-ci. Dans ce but nous avons fait des mesures de potentiel d'une électrode cadmium plongeant dans des solutions de sels de cadmium du type  $\text{CdR}_2$  à différentes concentrations  $c$  et nous avons calculé le rayon ionique du cadmium.

Le choix du cadmium est particulièrement intéressant, parce que les propriétés électrochimiques des sels de ce métal placent ces derniers à la frontière des électrolytes forts et des électrolytes faibles. Nous verrons d'ailleurs que l'un des sels étudiés, le monochloracétate de cadmium, est un électrolyte faible. En dehors de ce cas nous avons choisi des acides organiques donnant naissance à des anions de grand volume qui soient en même temps des acides forts dont l'activité est de même ordre de grandeur que celle des acides minéraux forts.

Nous avons étudié les sels suivants :

1. Trichloracétate de cadmium.
2. Sulfosalicylate de cadmium.
3. Sulfanilate de cadmium.
4. Nitrobenzène sulfonate de cadmium.
5. Monochloracétate de cadmium.

La préparation de ces sels non décrite dans la littérature est indiquée dans l'exposé des résultats expérimentaux.

---

## MÉTHODE ET MODE OPÉRATOIRE

Parmi les méthodes permettant de déterminer expérimentalement l'activité des ions (mesures de la force électromotrice, de la solubilité, de cryoscopie, de la chaleur de dilution etc.) nous avons choisi la mesure de la force électromotrice, qui présente des avantages expérimentaux.

Pour étudier l'influence de l'anion sur le diamètre ionique et sur l'activité de l'ion cadmium dans différents sels organiques de cadmium nous avons préparé des chaînes du type :



La force électromotrice de cette pile est égale à :

$$(15) \quad E = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log cf_{\text{Cd}} + E_c + \pi,$$

où  $E_c$  représente le potentiel de l'électrode de référence,  $\pi$  le potentiel de jonction que nous pouvons supposer inférieur aux erreurs d'expérience (\*) et  $E_0$  le potentiel normal, c'est-à-dire le potentiel d'une électrode d'amalgame de cadmium dans une solution d'ions cadmium ayant une activité égale à l'unité.

On voit par conséquent que pour déterminer le coefficient d'activité  $f_{\text{Ca}}$  à l'aide des mesures potentiométriques de  $E$ , il faut connaître la valeur de  $E_0$ . Pour atteindre cette grandeur, on dispose de deux méthodes.

1. Méthode d'extrapolation de Lewis. Cet auteur étudie les variations de la quantité  $E_0'$ , définie par la relation suivante :

$$(16) \quad E_0' = E + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log c.$$

On construit la courbe représentant les variations de  $E_0'$  en fonction de la racine carrée de la force ionique qui est égale dans le cas d'un électrolyte du type 1-2 à  $\sqrt{6c}$  et on extrapole pour  $c = 0$ . A dilution infinie  $f_{\text{Ca}}$  tend vers 1, c'est-à-dire que l'activité se confond avec la concentration. En transformant l'équation (15), on peut écrire :

$$(17) \quad E_0 = E_0' - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log f_{\text{Ca}}.$$

Lorsque  $c$ , ou plutôt  $\sqrt{6c}$ , tend vers 0,  $E_0'$  tend vers  $E_0$ . L'extrapolation peut

---

(\*) Un calcul fait par M. QUINTIN, nous conduit à penser que dans tous les cas étudiés le potentiel de jonction est négligeable.

être facilitée par le fait que l'on connaît d'après la théorie de DEBYE la valeur de la tangente à l'origine [de la courbe : aux grandes dilutions,  $\log f_{\text{ca}}$  tend vers une droite dont le coefficient angulaire est égal à :

$$(RT/2F) \cdot 4 \cdot 0,358 = 0,0423 \text{ volt à } 25^\circ.$$

Cette méthode simple présente plusieurs inconvénients. En premier lieu elle utilise les résultats obtenus aux grandes dilutions qui sont en général les moins certains à cause de l'équilibre souvent mal défini entre la solution et l'électrode, en outre il arrive parfois que la partie rectiligne soit trop courte.

2. Méthode de LA MER. Il peut même arriver que la courbe ne présente aucune partie rectiligne ce qui rend l'extrapolation impossible. LA MER détermine le  $E_0'$  à l'aide des résultats expérimentaux comme LEWIS, mais d'autre part il calcule  $\log f$  à partir de la formule (14) en donnant au rayon ionique  $a$  différentes valeurs choisies arbitrairement. Il calcule ensuite  $E_0$  par la relation (17) et obtient ainsi pour chaque valeur de  $a$  une série de valeurs de  $E_0$  dépendant de  $\sqrt{6c}$ . Lorsqu'on trouve une valeur de  $a$ , pour laquelle la série des valeurs de  $E_0$  reste constante c'est-à-dire indépendante de la concentration, on peut admettre que la formule (14) s'applique ; les valeurs de  $E_0$  et de  $a$  sont les vraies valeurs du potentiel normal et du rayon de l'ion. Bien que cette méthode paraisse longue, elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas, parce que dans un certain domaine de concentration, les courbes  $E_0 = F(a, \sqrt{6c})$  sont des droites concourantes. Comme l'intersection de deux de ses droites détermine directement le  $E_0$  cherché, le nombre des tâtonnements est réduit.

---

## APPAREILLAGE ET PRODUITS

Les forces électromotrices ont été mesurées par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre de l'Association des Ouvriers en Instruments de Précision permettant de déterminer le dixième de millivolt. Comme instrument de zéro nous avons utilisé un galvanomètre Cambridge, dont la sensibilité est de  $10^{-8}$  amp.

L'élément WESTON utilisé a été souvent contrôlé ; sa force électromotrice était de 1,0183 V. à  $20^{\circ}$  C. Le thermostat était un thermostat à air à doubles parois de Celotex dont la température était réglée à  $25^{\circ}$  par un dispositif Rototherme donnant une variation maximum de  $0^{\circ},1$ . Les mesures ont été exécutées après l'établissement de l'équilibre c'est-à-dire après 5 ou 6 heures.

L'électrode au calomel était par raison de commodité une électrode à KCl saturé, préparée en prenant les précautions habituelles. Elle était constamment contrôlée par rapport à des électrodes à KCl 1 N et 0,1 N. Les forces électromotrices pour ces couples d'électrodes au calomel étaient les suivantes :

Electrode KCl normal/KCl saturé : 0,0395 volts

» KCl normal/KCl 0,1 N : 0,0523 »

» KCl 0,1 N/KCl saturé : 0,0918 »

Ces valeurs correspondent aux potentiels standards donnés par CLARK [53] ; nous avons donc pris comme potentiel de l'électrode saturée — 0,2458 V. Pour trouver le potentiel cherché on doit retrancher cette valeur des forces électromotrices des piles étudiées.

L'amalgame de cadmium, dont la composition et la pureté ont une grande influence sur la précision des mesures, était préparé par la méthode électrolytique [56-53]. Dans un vase à deux compartiments se trouve d'une part le mercure, dans lequel plonge un fil de platine soudé à un tube de verre ; d'autre part une baguette de cadmium servant d'anode. Le liquide surnageant est une solution de sulfate de cadmium demi-molaire légèrement acidulée. L'anode est entourée de papier Joseph pour empêcher l'oxyde qui peut se former d'atteindre le compartiment cathodique. On électrolyse sous une tension de 20 volts, en réglant la densité du courant à 1 à 2 amp. par décimètre carré. On électrolyse jusqu'à ce que le poids de la cathode se soit accru de 11,6 %. L'amalgame est vraisemblablement constitué d'une phase solide  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  stable en présence d'une solution de cadmium dans le mercure. La température de fusion de l'amalgame est environ de  $70^{\circ}$  C ; étant donné sa consistance solide, pour le transvaser, il faut le chauffer au bain-marie sous une solution de sulfate de cadmium.

La quantité nécessaire pour la formation d'un élément est prélevée sous azote lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et finalement avec la solution qui servira aux expériences. Cet amalgame présente une différence de potentiel par rapport au potentiel du cadmium pur de 0,0505 V à la température de 25° [59].

Le mercure est nettoyé d'abord avec de l'acide nitrique puis distillé trois fois sous pression réduite.

L'eau est bidistillée ( $\text{KMnO}_4$  et  $\text{Ba(OH)}_2$ ). Le pH déterminé à l'aide d'une électrode de verre a été trouvé égal à 6,90, sa conductibilité était inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-6}$  ohms<sup>-1</sup>.

Avec les sels purifiés nous avons préparé une solution-mère 0,1 molaire,

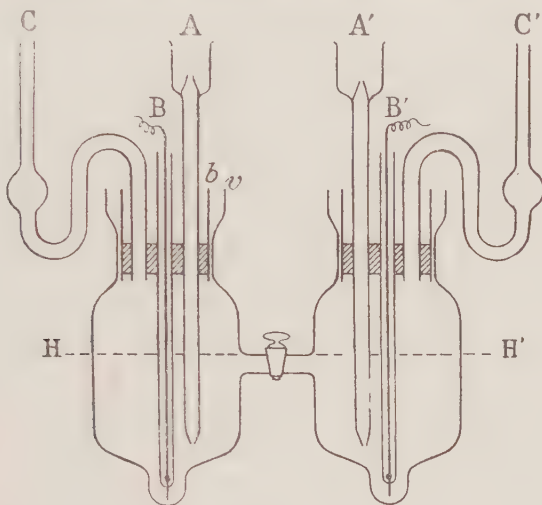


Fig. 1.

dont le cadmium a été dosé par électrolyse ; la méthode électrolytique étant la plus précise de toutes les méthodes analytiques pour la détermination du cadmium. Ayant adopté les prescriptions habituelles, les solutions étudiées donnent un dépôt de cadmium qui adhère parfaitement à la cathode. A l'anode on a toute une série de réactions secondaires dues à l'anion organique mais qui n'influencent en rien le résultat du dosage. Pour chaque solution-mère nous avons exécuté au moins trois électrolyses dont la concordance a été meilleure que 0,2 %.

En partant de cette solution-mère nous avons préparé la gamme suivante de concentrations : 0,1 M ; 0,05 M ; 0,02 M ; 0,01 M ; 0,002 M ; 0,001 M. Dans les plus grandes dilutions, les mesures deviennent difficilement reproductibles et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes arrêtés à cette concentration.

La pile est montée dans un vase à deux compartiments identiques réunis par une branche horizontale qui est fermée par un robinet non graissé. Chaque compartiment est fermé par un bouchon de caoutchouc inclus dans un rodage et pourvu de trois ouvertures qui laissent passer les trois tubulures A, B, C.

Pour éviter toute rentrée d'air, on place un peu de mercure dans le tubulure C, ainsi qu'à la surface du bouchon et entre les parois *b* et *v*. On laisse barboter de l'azote dans chaque compartiment par les tubulures A et A' pendant un quart d'heure pour chasser l'air et empêcher les réactions d'oxydation. Le gaz utilisé dans ce but contient environ 99,7 % de N<sub>2</sub> et est purifié par passage sur une solution d'hydrosulfite alcalin. Après avoir terminé le barbotage d'azote on ferme A et A' par des bouchons paraffinés. Les tubulures B et B' contiennent chacune un fil de platine soudé à un fil de cuivre qui est relié au potentiomètre. Par ce dispositif nous avons pu exécuter deux mesures à la fois en reliant le potentiomètre alternativement à B ou à B'.

TABLEAU I  
*Trichloracétate de cadmium 0,01 M*

| Temps. . .<br>Potentiel<br>10 <sup>-4</sup> volts | 9 h. 30' | 9 h. 40' | 9 h. 70' | 10 h. | 10 h. 30' | 11 h. | 13 h. 30' | 15 h. | 16 h. |
|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-------|
|                                                   | 4050     | 4046     | 4041     | 4035  | 4032      | 4029  | 4028      | 4027  | 4027  |

Pour chaque concentration étudiée nous avons préparé au moins trois piles différentes ce qui permettait d'avoir 6 valeurs individuelles. Les mesures ont été effectuées au début de dix minutes en dix minutes et après de demi-heure en demi-heure. L'équilibre s'établit en général 4 ou 5 heures après le barbotage d'azote.

A titre d'exemple, le tableau-ci-dessus donne la marche du potentiel en fonction du temps pour l'une des expériences effectuées.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### *Trichloracétate de cadmium $(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Cd}$*

L'acide trichloracétique se présente sous forme de cristaux très hygroscopiques. Nous avons utilisé l'acide pur Poulenc, purifié par plusieurs recristallisations. Pour obtenir le sel de cadmium, préparation qui n'est pas décrite dans

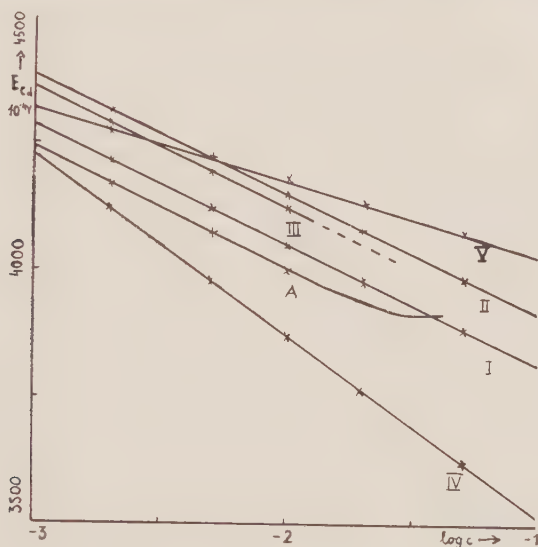


Fig. 2.

la bibliographie, nous avons d'abord préparé le carbonate de cadmium en partant du sel pur  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . Ce sel a été traité avec la quantité équivalente d'acide trichloracétique en gardant un léger excès de carbonate pour éviter l'excès d'acide libre dans la solution. On filtre et on chauffe au bain-marie. Le sel se cristallise mal, il faut le dissoudre et le recristalliser plusieurs fois et filtrer ensuite sur verre fritté.

Dans le tableau suivant nous donnons d'abord les valeurs du potentiel  $E_{\text{Cd}}$  de l'amalgame de cadmium. En outre, la courbe I de la figure 2 représente les variations de  $E_{\text{Cd}}$  en fonction de  $\log c$ .

TABLEAU II

| Concentration<br>mol. gr./litre | $E_{Cd}(10^{-4}v)$ | $E_o'(10^{-4}v)$ | $f_{Cd}$ |
|---------------------------------|--------------------|------------------|----------|
| 0,1                             | + 3789             | 3493             | 0,304    |
| 0,05                            | 3859               | 3474             | 0,352    |
| 0,02                            | 3954               | 3452             | 0,417    |
| 0,01                            | 4027               | 3436             | 0,473    |
| 0,005                           | 4097               | 3417             | 0,549    |
| 0,002                           | 4192               | 3394             | 0,657    |
| 0,001                           | 4262               | 3375             | 0,761    |

Pour faire l'extrapolation par la méthode de LEWIS la quantité  $E_o'$  est calculée par la relation :

$$E_o' = E + \frac{RT}{2F} \log c$$

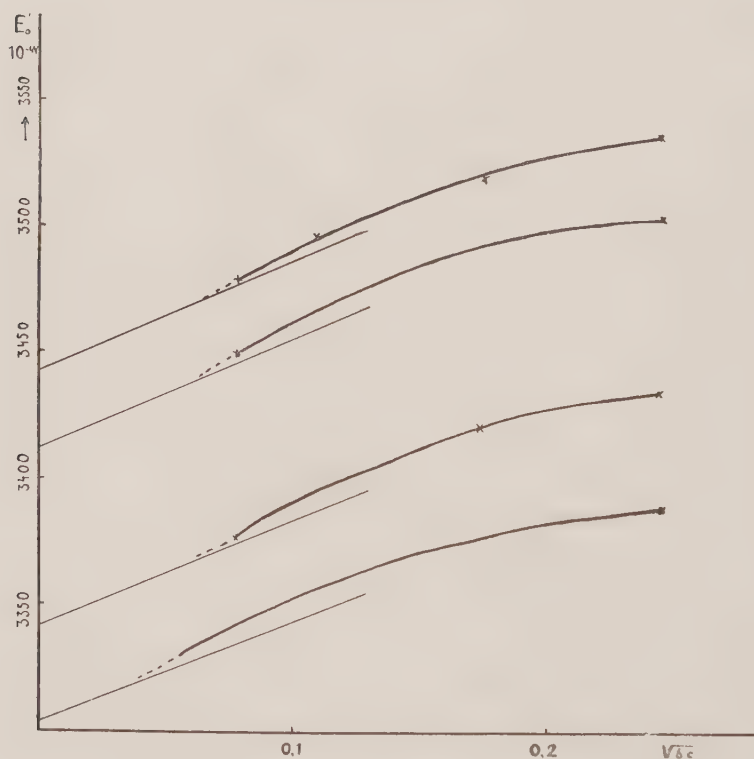


Fig. 3.

Les courbes sont numérotées I, II, III, IV de bas en haut.

les valeurs de  $E_o'$  sont indiquées dans le tableau II. La courbe représentant les variations de  $E_o'$  en fonction de  $\sqrt{6c}$  devrait être prolongé jusqu'à l'axe des ordonnées (courbe II fig. 3). Comme nous avons vu page 7, le coefficient angulaire

de la tangente à cette courbe devrait être  $423.10^{-4}\text{v.}$  si la théorie de DEBYE s'applique. Pour les grandes dilutions, la courbe n'est pas parfaitement rectiligne, ce qui rend l'extrapolation peu précise ; d'ailleurs la tangente aux derniers points possède un coefficient angulaire différent de celui prévu par la théorie.

Pour éviter cette imprécision, nous avons calculé  $\log f_{\text{Cd}}$  pour différentes valeurs de  $a$  (rayon de l'ion), d'après la formule de LA MER (formule (14) p. 4) à l'aide de cette formule nous avons déterminé  $E_0$ . Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour trois rayons différents.

TABLEAU III

| $a = 3.8 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0905 | 0,1132 | 0,1358 | 0,1698 | 0,2037 | 0,2264 |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3383,5 | 3395,5 | 3405   | 3417   | 3427   | 3432   |
| $RT/2F \log f_{\text{Cd}}$ .....    | 66     | 84     | 101    | 125    | 147    | 155    |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3317,5 | 3311,5 | 3304   | 3292   | 3280   | 3277   |
| $a = 6,2 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,1041 | 0,1249 | 0,1387 | 0,1734 | 0,2081 |        |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3391   | 3400   | 3406   | 3417   | 3427   |        |
| $RT/2F \log f_{\text{Cd}}$ .....    | 52     | 60     | 66     | 77     | 87     |        |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3339   | 3340   | 3340   | 3340   | 3340   |        |
| $a = 7,2 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0896 | 0,1075 | 0,1195 | 0,1493 | 0,1792 | 0,2091 |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3383   | 3392,5 | 3398   | 3410   | 3419   | 3427,5 |
| $RT/2F \log f_{\text{Cd}}$ .....    | 41     | 48     | 52     | 62     | 70     | 78     |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3342   | 3344,5 | 3346   | 3348   | 3349   | 3349,5 |

La figure 4 représente les variations de  $E_0$  en fonction de  $\sqrt{6c}$  pour ces trois rayons ioniques.

On voit qu'on obtient une valeur constante de  $E_0$  pour un rayon ionique égal à  $6,2 \text{ \AA}$ , le potentiel normal étant égal à  $3340.10^{-4}\text{v.}$

#### *Sulfosalicylate de cadmium. $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OH.COOH.SO}_3)_2\text{Cd}$*

L'acide sulfosalicylique forme des aiguilles très solubles dans l'eau. Le produit commercial pur Poulenc a été recristallisé pour servir à la préparation du sel de cadmium. Ce sel a été préparé par la méthode décrite pour le trichloracétate : action directe de l'acide sur le carbonate de cadmium et purification par des recristallisations successives. Il contient 8 molécules d'eau de cristallisation. Bien que la littérature connaisse le sel neutre, celui que nous avons obtenu par la préparation précédente était le sel acide. Par analyse électrolytique nous avons pu déterminer que le cadmium ne sature qu'un seul des groupements acides  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{COOH}$ , dans nos conditions de travail ; vraisemblablement le premier. En effet les résultats ci-dessous montrent que ce sel est un électrolyte fort, c'est donc plus probablement le groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  que le groupement  $\text{COOH}$

qui forme le sel de cadmium. D'ailleurs puisqu'il s'agit d'un électrolyte fort, entièrement dissocié en solution, il ne nous est pas utile de préciser, lequel des groupements acides est saturé par le cadmium.

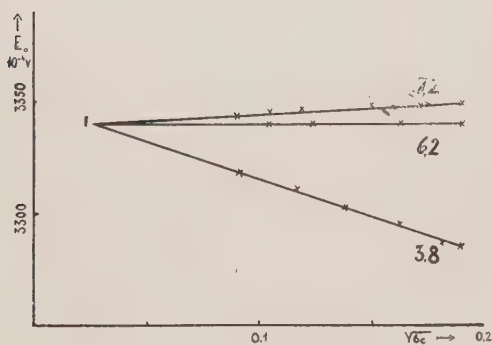


Fig. 4.

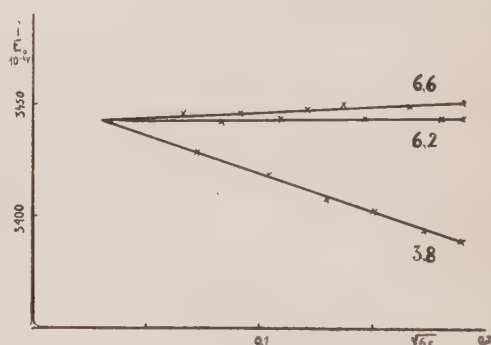


Fig. 5.

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales de  $E_{Cd}$  et celles calculées pour  $E_0'$ .

TABLEAU IV

| Concentration<br>mol. gr./litre | $E_{Cd}$<br>( $10^{-4}$ volt) | $E_0'$<br>( $10^{-4}$ volt) | $f_{Cd}$ |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------|
| 0,1                             | + 3888                        | + 3592                      | 0,313    |
| 0,05                            | 3960                          | 3575                        | 0,358    |
| 0,02                            | 4057                          | 3555                        | 0,417    |
| 0,01                            | 4121                          | 3536                        | 0,485    |
| 0,005                           | 4192                          | 3512                        | 0,584    |
| 0,002                           | 4295                          | 3497                        | 0,657    |
| 0,001                           | 4365                          | 3478                        | 0,761    |

La courbe II de la figure 2 représente les variations de  $E_{Cd}$  en fonction de  $\log c$  et la courbe IV de la figure 3, celle de  $E_0'$  en fonction de  $\sqrt{6c}$ .

Comme pour le sel précédent l'extrapolation par la méthode de Lewis n'est pas possible, nous avons donc calculé pour différentes valeurs du diamètre ionique  $\log f_{Cd}$  par la formule de La MER, et ensuite calculé  $E_0$ . Les résultats sont donnés pour trois rayons différents dans le tableau suivant.

Les variations de  $E_0$  en fonction de  $\sqrt{6c}$  sont représentées par la figure 5.

On obtient une assez bonne constance de  $E_0$  pour un rayon de l'ion égal à 6,2 Å. La valeur du potentiel normal est  $3443,10^{-4}$  v.

TABLEAU V

|                                     |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a = 3,8 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0905 | 0,1132 | 0,1358 | 0,1689 | 0,2037 | 0,2264 |
| $E_o' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3486   | 3498,5 | 3508   | 3520   | 3528   | 3532,5 |
| $RT/2\mathcal{F} \log f$ .....      | 66     | 84     | 101    | 125    | 147    | 155    |
| $E_o (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3420   | 3414,5 | 3407   | 3395   | 3381   | 3377,5 |
| $a = 6,2 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0832 | 0,1014 | 0,1249 | 0,1387 | 0,1734 | 0,2081 |
| $E_o' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3481,5 | 3494   | 3503   | 3509   | 3521   | 3529   |
| $RT/2\mathcal{F} \log f$ .....      | 42     | 52     | 60     | 66     | 77     | 87     |
| $E_o (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3439   | 3442   | 3443,5 | 3443   | 3444   | 3442   |
| $a = 7,2 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0896 | 0,1075 | 0,1195 | 0,1493 | 0,1792 | 0,2091 |
| $E_o' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3485,5 | 3496   | 3505,5 | 3513   | 3522   | 3529   |
| $RT/2\mathcal{F} \log f$ .....      | 41     | 48     | 52     | 62     | 70     | 78     |
| $E_o (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3444,5 | 3448   | 3553,5 | 3451   | 3452   | 3451   |

*Sulfanilate de cadmium* ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2\text{.SO}_3$ )<sub>2</sub>Cd

L'acide sulfanilique cristallise bien avec 2 molécules d'eau. Le sel de cadmium est beaucoup moins soluble dans l'eau que les autres sels étudiés. C'est pourquoi nous avons dû renoncer à rechercher les variations du potentiel dans le domaine des concentrations relativement élevées. Nous avons préparé une solution-mère de 0,01 M et continué les mesures jusqu'à la concentration de 0,001 M. Le tableau VI donne les valeurs de  $E_{\text{Cd}}$  et de  $E_o'$ . Les variations de  $E_{\text{Cd}}$  en fonction de  $\log c$  sont représentées par la courbe III de la figure 2. Celles de  $E_o'$  en fonction de  $\sqrt{6c}$  par la courbe III de la figure 3.

TABLEAU VI

| Concentration<br>mol. gr./litre | $E_{\text{Cd}}$<br>( $10^{-4}$ volt) | $E_o'$<br>( $10^{-4}$ volt) | $f_{\text{Cd}}$ |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 0,01                            | 4097                                 | 3506                        | 0,481           |
| 0,007                           | 4139                                 | 3502                        | 0,496           |
| 0,005                           | 4170                                 | 3490                        | 0,545           |
| 0,002                           | 4265                                 | 3467                        | 0,652           |
| 0,001                           | 4335                                 | 3448                        | 0,756           |

Comme la tangente à la courbe à l'origine ne correspond pas à celle prévue par DEBYE et que les derniers points ne permettent pas une extrapolation sûre, par la méthode de LEWIS, nous indiquons les résultats calculés par la méthode de LA MER (Tableau VII).

TABLEAU VII

|                                     |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a = 3,8 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,1132 | 0,1358 | 0,1698 | 0,2037 | 0,2264 |        |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3468,5 | 3477   | 3490,5 | 3501,5 | 3504   |        |
| $RT/2F \log f_{Cd}$ .....           | 84     | 101    | 125    | 147    | 155    |        |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3384,5 | 3376   | 3365,5 | 3354,5 | 3349   |        |
| $a = 6,2 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0802 | 0,1041 | 0,1249 | 0,1387 | 0,1734 | 0,2081 |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3451   | 3464   | 3474   | 3477   | 3491,5 | 3502,5 |
| $RT/2F \log f_{Cd}$ .....           | 42     | 52     | 60     | 66     | 77     | 87     |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3409   | 3412   | 3414   | 3411   | 3412,5 | 3415,5 |
| $a = 6,6 \text{ \AA}$               |        |        |        |        |        |        |
| $\sqrt{6c}$ .....                   | 0,0977 | 0,1173 | 0,1303 | 0,1609 | 0,1955 | 0,2150 |
| $E_0' (10^{-4} \text{ volt})$ ..... | 3461   | 3470   | 3477   | 3490,5 | 3501,5 | 3504   |
| $RT/2F \log f_{Cd}$ .....           | 47     | 55     | 59     | 70     | 80     | 85     |
| $E_0 (10^{-4} \text{ volt})$ .....  | 3414   | 3415   | 3417   | 3417   | 3419   | 3422   |

La figure 6 indique les variations de  $E_0$  en fonction de  $\sqrt{6c}$  pour ces trois valeurs de  $a$ .

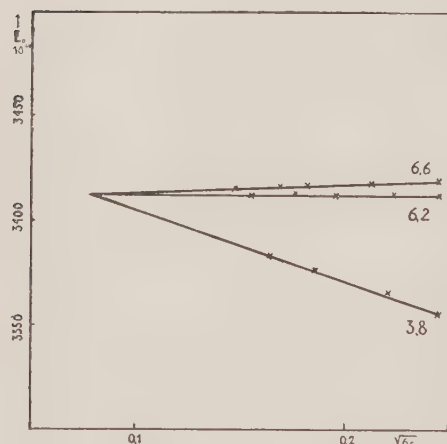


Fig. 6.

Pour le rayon 6.2 Å on obtient une bonne constance de  $E_0$  la valeur du potentiel normal étant égal à  $3412 \times 10^{-4} \text{ volt}$ .

On voit que pour ces trois sels : trichloracétate, sulfosalicylate et sulfanilate de cadmium :

1. les courbes représentant les variations du potentiel en fonction du logarithme de la concentration sont parallèles entre elles ; en outre, sauf dans la région des grandes concentrations, elles sont parallèles à la courbe correspondante trouvée pour le chlorure de cadmium par M. QUINTIN ;

2. le rayon de l'ion de  $\text{Cd}^{++}$  est le même quel que soit l'anion associé ; il est identique à celui trouvé dans le benzène sulfonate et un peu supérieur à celui déterminé dans le chlorure.

REMARQUE. — L'examen des figures 4, 5 et 6 montre qu'autour du rayon 6 Å il y a très peu d'écart entre deux droites correspondant à des rayons différents de 1 Å. Aussi y a-t-il une certaine imprécision dans la détermination du rayon ionique et par conséquent du potentiel normal  $E_0$  par cette méthode.

Pour le sulfosalicylate et le sulfanilate on a une aussi bonne constance de  $E_0$  à la fois pour  $a = 6,2 \text{ \AA}$  et  $a = 5,4 \text{ \AA}$ . Si l'on prenait  $a = 5,4 \text{ \AA}$  le potentiel normal dans le cas de ces deux sels serait respectivement  $3436 \cdot 10^{-4}$ , et  $3406 \cdot 10^{-4}$ . Mais nous avons cru pouvoir choisir  $6,2 \text{ \AA}$  comme plus probable, car ce rayon conduit à des valeurs de  $E_0$  telles que pour ces deux sels les coefficients d'activité sont très sensiblement égaux en solutions diluées à ceux du trichloracétate.

*Nitrobenzène sulfonate de cadmium  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_3)_2\text{Cd}$*

L'acide nitrobenzène sulfonique a été choisi pour déterminer l'influence de ses deux fonctions acides. L'acide du commerce a été purifié et utilisé pour la préparation du sel de cadmium comme d'habitude. Pendant le passage du courant on peut observer une réaction secondaire à l'anode. Les mesures exécutées ont été moins concordantes que précédemment, c'est pourquoi nous n'indiquons que trois chiffres, le quatrième étant incertain.

TABLEAU VIII

| Concentration<br>mol. gr. /litre | $E_{\text{Cd}}$<br>(volt) | $E_0'$<br>(volt) |
|----------------------------------|---------------------------|------------------|
| 0,1                              | 0,348                     | 0,318            |
| 0,05                             | 0,358                     | 0,319            |
| 0,02                             | 0,373                     | 0,323            |
| 0,01                             | 0,384                     | 0,325            |
| 0,005                            | 0,394                     | 0,326            |
| 0,002                            | 0,408                     | 0,328            |
| 0,001                            | 0,419                     | 0,330            |

La marche de la courbe des potentiels est différente de celle des autres sels. La courbe (IV fig. 2) n'est pas parallèle à celle de  $\text{CdCl}_2$ , elle a un coefficient angulaire plus grand. La cause de cette divergence qui ne permet pas l'application des méthodes de calcul précédentes, est sans doute une réaction secondaire entre la solution et l'électrode. Un léger changement de couleur (virage au jaune) soutient encore cette opinion.

*Monochloracétate de cadmium  $(\text{CH}_2\text{Cl.COO})_2\text{Cd}$*

L'acide monochloracétique a des propriétés semblables à l'acide trichloracétique déjà étudié. La préparation de son sel de cadmium présente les mêmes difficultés, en particulier, il cristallise très difficilement.

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales pour  $E_{\text{Cd}}$  et celles calculées pour  $E_0'$  :

La courbe V de la figure 2 représente les variations de  $E_{\text{Cd}}$  en fonction de  $\log c$ .

TABLEAU IX

| Concentration<br>mol. gr. /litre | $E_{Cd}$<br>( $10^{-4}$ volt) | $E_0'$<br>( $10^{-4}$ volt) |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0,1                              | 4017                          | 3721                        |
| 0,05                             | 4062                          | 3677                        |
| 0,02                             | 4119                          | 3617                        |
| 0,01                             | 4162                          | 3571                        |
| 0,005                            | 4209                          | 3529                        |
| 0,002                            | 4261                          | 3463                        |
| 0,001                            | 4303                          | 3416                        |

A l'exception des trois premiers sels étudiés, cette courbe n'est pas parallèle à celle du chlorure de cadmium. Nous avons cru devoir chercher la cause de cette anomalie dans le fait d'une dissociation incomplète. Nous avons donc cherché à vérifier cette hypothèse et à déterminer le coefficient de dissociation afin d'introduire la concentration ionique réelle dans les formules du potentiel et du coefficient d'activité. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris des mesures de conductibilité.

En combinant, en effet les formules relatives aux actions interioniques et à la loi d'actions des masses, les mesures de conductibilité permettent d'atteindre d'une façon exacte la constante d'équilibre et par conséquent le coefficient de dissociation.

**Conductibilité.** — a) *Théorie.* — Lorsque sous l'influence d'un champ extérieur un ion se déplace dans une solution, on peut distinguer deux forces dont les effets ralentissent la mobilité de l'ion. D'après la théorie de DEBYE on sait qu'autour de chaque ion central existe une atmosphère ionique, dont la charge totale est de signe opposé à celle de l'ion considéré (page 3). Le champ extérieur provoque la rupture de cette atmosphère, qui a tendance à chaque instant à se reformer ; la densité de l'atmosphère est toujours plus grand devant l'ion en mouvement que derrière. Cette disposition dissymétrique crée une force freinant le déplacement de l'ion : la force de relaxation, qui pour les petites vitesses de l'ordre de  $10^{-3}$  cm/sec., est proportionnelle à celle-ci. D'autre part les ions entraînent le solvant, suivant les lois hydrodynamiques des liquides visqueux. Comme dans son entourage se trouvent surtout des ions de signe opposé, l'ion se meut relativement dans un milieu qui n'est pas au repos, mais qui possède un mouvement de sens opposé. La vitesse observée sera par conséquent plus faible que celle prévue par la théorie classique, qui néglige l'effet de relaxation et l'effet d'électrophorèse.

Ces deux forces antagonistes sont inversement proportionnelles à l'épaisseur de l'atmosphère ionique. Comme cette dernière elle-même est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration il en résulte une diminution de

la conductibilité moléculaire <sup>(1)</sup> correspondant à la loi trouvée expérimentalement par KOHLRAUSCH.

Le calcul complet, fait par ONSAGER [50], basé sur les considérations précédentes, conduit à la formule suivante, où  $\Lambda^*$  est la conductibilité équivalente ;  $\Lambda_\infty^*$  la conductibilité équivalente limite à dilution infinie ;  $z_1$  et  $z_2$  les valences et  $c$  la concentration équivalente ;

$$(18) \quad \Lambda^* = \Lambda_\infty^* - \alpha \sqrt{|z_1| + |z_2|} \sqrt{c},$$

$\alpha$  est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{0,985 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| \Lambda_\infty^* + \frac{29,0 (|z_1| + |z_2|)}{(DT)^{1/2} \tau_1}$$

$$\text{où} \quad q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}.$$

$D$  = constante diélectrique ;

$\tau_1$  = coefficient de viscosité ;

$T$  = température absolue ;

$z$  = valence ;

$l_1$  et  $l_2$  sont les mobilités ioniques équivalentes à dilution infinie (KOHLRAUSCH).

On peut déterminer le coefficient de dissociation d'un électrolyte à partir des mesures de conductibilité en combinant la formule d'ONSAGER à la loi d'action des masses. La méthode de calcul a été indiquée par FUOSS et KRAUSS [52].

Considérons un électrolyte  $\text{AB}_2$ , se dissociant suivant :



Cette équilibre implique qu'une certaine fraction du corps dissout ne participe pas au transport électrique. Soit  $c$  la concentration totale et  $\gamma$  la fraction du corps dissout conduisant le courant. Les concentrations sont :

$$(19) \quad (\text{A}^{++}) = c\gamma ; \quad (\text{B}^-) = 2c\gamma ; \quad (\text{AB}_2) = c(1 - \gamma).$$

La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre de dissociation de  $\text{AB}_2$  donne :

$$(20) \quad \frac{(\text{A}^{++}) \cdot f_{\text{A}^{++}} \cdot (\text{B}^-)^2 \cdot f_{\text{B}^-}^2}{(\text{AB}_2) f_{\text{AB}_2}} = K$$

où  $f_{\text{A}^{++}}$  et  $f_{\text{B}^-}$  représentent les coefficients d'activité des deux sortes d'ions. Le coefficient d'activité des molécules non dissociées peut être pris égal à 1.

En remplaçant les concentrations par leurs valeurs respectives, l'équation (20) devient :

$$(20 \text{ bis}) \quad \frac{4c^2 \gamma^3 \cdot f_{\text{A}^{++}} \cdot f_{\text{B}^-}^2}{1 - \gamma} = K.$$

En solution très diluée nous pouvons employer l'approximation de DEBYE pour

(1) D'ailleurs VAN LAAR a prévu cette loi dès 1900 [10].

calculer les coefficients d'activité des ions. La force ionique de la solution (formule 3) est  $6c\gamma$ . Donc :

$$(21) \quad \log f_+ = \frac{-4B\sqrt{6c\gamma}}{1 + Aa\sqrt{6c\gamma}}; \quad \log f_- = \frac{-B\sqrt{6c\gamma}}{1 + Aa\sqrt{6c\gamma}} = \frac{\log f_+}{4}.$$

A la température de  $18^\circ$  :

$$B = 0,354$$

$$A = 0,235 \cdot 10^8$$

Pour le rayon ionique  $a$  nous prenons la valeur trouvée dans les autres sels de cadmium, soit  $6,2 \text{ \AA}$ .

Pour un électrolyte du type 1-2 incomplètement dissocié la formule d'ON-SAGER s'écrit :

$$(22) \quad \Lambda^* = \gamma(\Lambda_\infty^* - a\sqrt{3c\gamma}).$$

Si  $\Lambda_\infty^*$  pouvait être déterminé aisément on aurait ainsi un système de trois équations (20), (20 bis) et (21) à trois inconnus  $f$ ,  $K$  et  $\gamma$ . Bien que la solution puisse en être difficile mathématiquement, on pourrait espérer l'obtenir. La principale source d'erreur réside dans l'extrapolation de  $\Lambda_\infty^*$ . En solution aqueuse, le  $\Lambda_\infty^*$  pour les électrolytes faibles peut être évalué à partir des données pour les sels forts des acides et bases correspondants. Une erreur sur  $\Lambda_\infty^*$  peut entraîner une erreur assez grande pour  $K$  si la fraction dissociée est grande. Afin d'éviter cette erreur, le calcul peut être conduit de la façon suivante :

Une première approximation pour  $\gamma$  est donnée par la formule classique d'OSTWALD  $\gamma = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty^*}$ . Les approximations successives sont calculées comme suit :

$$(23) \quad \gamma' = \frac{\Lambda_\infty^*}{1 - a\Lambda_\infty^{*-3/2}\sqrt{3c\Lambda^*}}; \quad \gamma'' = \frac{\Lambda_\infty^*}{1 - a\Lambda_\infty^{*-1}\sqrt{3c\gamma'}}; \quad \gamma''' = \frac{\Lambda_\infty^*}{1 - a\Lambda_\infty^{*-1}\sqrt{3c\gamma''}}.$$

Ces approximations convergent vers une valeur constante. La valeur utilisée pour  $\Lambda_\infty^*$  est obtenue par extrapolation de la courbe  $\Lambda^* = \varphi(\sqrt{c})$ ; le résultat final est indépendant de l'erreur faite sur cette extrapolation.

Posons :  $\sqrt{x} = \sqrt{\frac{1-\gamma}{\gamma^3}}$  qui d'après l'équation (17) est égal à :

$$(24) \quad \sqrt{x} = \sqrt{\frac{1-\gamma}{\gamma^3}} = \frac{2}{\sqrt{K}} c\sqrt{(f_+f_-)^2}.$$

En construisant la courbe de variation de  $c\sqrt{(f_+f_-)^2}$  en fonction de  $\sqrt{x}$  nous devons avoir une droite passant par l'origine, dont la pente donne  $\frac{\sqrt{K}}{2}$ . Si la valeur de  $\Lambda_\infty^*$  utilisée est plus grande que la valeur réelle, cette courbe aura une ordonnée à l'origine positive. On recommence donc le calcul avec une valeur de  $\Lambda_\infty^*$  plus

petite ; on répète l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne une ordonnée à l'origine négative. Construisons alors la courbe : valeurs de  $\Lambda_{\infty}^*$  utilisées en fonction des ordonnées à l'origine obtenues, et interpolons pour une valeur de l'ordonnée à l'origine nulle. Puisque les courbes sont pour les grandes dilutions sensiblement des droites, même pour les fausses valeurs de  $\Lambda_{\infty}^*$ , on ne fait ce calcul que pour les dernières valeurs de  $c$ .

La valeur de la constante d'équilibre  $K$  est obtenue à partir de mesures faites aux grandes dilutions, pour lesquelles la formule d'ONSAGER est valable. Pour les concentrations plus élevées, on peut, ayant ainsi calculé  $K$ , déterminer le coefficient de dissociation par application de la loi d'action des masses, valable si on connaît les coefficients d'activité des différents ions, étant donné le degré de la formule, dans laquelle ils entrent, on n'a d'ailleurs pas besoin d'une grande précision sur ceux-ci.

b) *Résultats.* — Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage de Kohlrausch avec un pont à fil de 3 mètres de longueur ; la source de courant était un générateur à haute fréquence (émetteur à lampes), et l'instrument de zéro un écouteur téléphonique monté avec amplificateur. La figure 7 représente un schéma simplifié du montage de l'émetteur "Oscillo" employé.

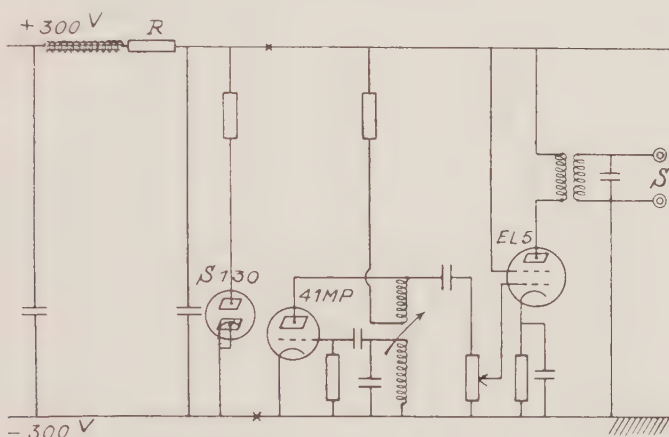


Fig. 7.

L'eau utilisée a été distillée trois fois, comme nous l'avons indiqué plus haut, sa conductibilité était inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ ohms}^{-1}$ .

La constante du vase a été déterminée à l'aide de solutions de  $\text{KCl}$  0,1 ; 0,01 ; et 0,001 N préparées et dosées très soigneusement.

Le tableau suivant donne les valeurs de la conductibilité équivalente  $\Lambda^*$  obtenues à 18°.

TABLEAU X

| Concentration<br>(équiv. gr. / litre) | $\sqrt{c}$ | $\Lambda^*$ |
|---------------------------------------|------------|-------------|
| 0,2                                   | 0,446      | 41,5        |
| 0,1                                   | 0,316      | 51          |
| 0,02                                  | 0,141      | 78,5        |
| 0,01                                  | 0,100      | 89          |
| 0,002                                 | 0,045      | 131         |
| 0,001                                 | 0,032      | 149         |
| 0,0004                                | 0,020      | 177         |
| 0,0002                                | 0,014      | 194         |

La courbe I de la figure 8 montre qu'il s'agit d'un électrolyte faible, partiellement dissocié. En effet nous avons représenté sur la même figure les variations de la conductibilité équivalente de KCl (III) et de l'acide acétique (II) avec la concentration équivalente. On voit bien que la courbe du monochloracétate

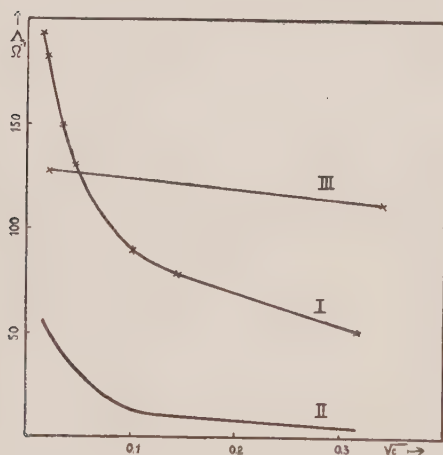


Fig. 8.

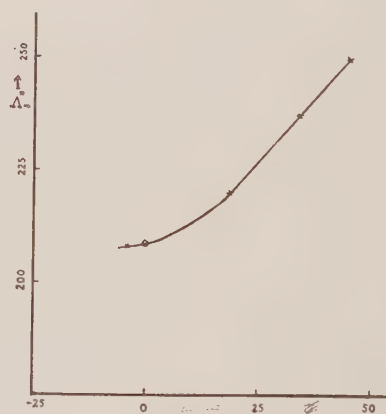
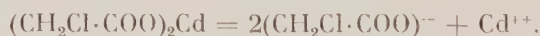


Fig. 9.

de cadmium se rapproche de celle de l'acide acétique qui est un électrolyte faible typique.

A l'aide de ces résultats et grâce à la méthode de Fuoss et Krauss on peut déterminer le coefficient de dissociation vrai. L'équilibre de dissociation du sel est représenté par :



La loi d'action des masses appliquée à cet équilibre est représentée par la formule (20 bis). Les approximations successives du coefficient de dissociation sont calculées par les formules (23). Une première série de calculs est faite en utilisant pour la conductibilité équivalente limite  $\Lambda_\infty^*$  la valeur approximative 250 ohm<sup>-1</sup>, obtenue par l'extrapolation de la courbe I de la figure 8. Le calcul

de  $\alpha$  exige la connaissance des valeurs des mobilités équivalentes des ions  $l_1$  et  $l_2$ . La mobilité de l'ion de cadmium,  $l_1$  a été prise égale à 47,5 d'après WALDEN [54]. La mobilité de l'anion est par conséquent d'après la loi de KOHL-RAUSCH :  $l_2 = \Lambda_{\infty}^* - l_1$ .

Les coefficients d'activité des ions sont obtenus ainsi que nous l'avons dit en supposant que la formule de DEBYE s'applique, ce qui est légitime pour les dernières concentrations utilisées.

TABLEAU XI

| Conc.<br>Equiv. gr. /l.                                               | Coeff.<br>dissoc. | $f_+$ | $f_-$ | $\sqrt{x}$ | $c(f_+ \cdot f_-^2)^{1/2}$ |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|------------|----------------------------|
| $\Lambda_{\infty}^* = 250 \quad q = 0,3683, \quad \alpha = 115,93$    |                   |       |       |            |                            |
| 0,2                                                                   | 0,198             | 0,471 | 0,829 | 10,16      | 0,1139                     |
| 0,1                                                                   | 231               | 535   | 855   | 7,88       | 0,0625                     |
| 0,02                                                                  | 337               | 681   | 908   | 4,17       | 0,0150                     |
| 0,01                                                                  | 375               | 796   | 945   | 3,45       | 0,00043                    |
| 0,002                                                                 | 539               | 843   | 958   | 1,71       | 0,00176                    |
| 0,001                                                                 | 608               | 877   | 968   | 1,32       | 0,00091                    |
| 0,0004                                                                | 718               | 913   | 977   | 0,87       | 0,000374                   |
| 0,0002                                                                | 784               | 934   | 982   | 0,67       | 0,000190                   |
| $\Lambda_{\infty}^* = 237,5 \quad q = 0,3705 ; \quad \alpha = 112,83$ |                   |       |       |            |                            |
| 0,002                                                                 | 567               | 839   | 957   | 1,54       | 0,001753                   |
| 0,001                                                                 | 641               | 874   | 967   | 1,17       | 0,000904                   |
| 0,0004                                                                | 756               | 910   | 977   | 0,75       | 0,000373                   |
| 0,0002                                                                | 828               | 933   | 983   | 0,55       | 0,000190                   |
| $\Lambda_{\infty}^* = 220 \quad q = 0,3737 ; \quad \alpha = 108,86$   |                   |       |       |            |                            |
| 0,002                                                                 | 614               | 836   | 956   | 1,295      | 0,001750                   |
| 0,001                                                                 | 642               | 871   | 966   | 1,165      | 0,000901                   |
| 0,0004                                                                | 817               | 907   | 976   | 0,579      | 0,000372                   |
| 0,0002                                                                | 892               | 930   | 982   | 0,890      | 0,000190                   |
| $\Lambda_{\infty}^* = 208 \quad q = 0,3763 ; \quad \alpha = 106,13$   |                   |       |       |            |                            |
| 0,002                                                                 | 0,647             | 0,830 | 0,955 | 1,30       | 0,001749                   |
| 0,001                                                                 | 734               | 867   | 965   | 0,821      | 0,000900                   |
| 0,0004                                                                | 865               | 905   | 975   | 0,457      | 0,000371                   |
| 0,0002                                                                | 944               | 930   | 982   | 0,258      | 0,000190                   |
| $\Lambda_{\infty}^* = 198 \quad q = 0,3788 ; \quad \alpha = 103,89$   |                   |       |       |            |                            |
| 0,002                                                                 | 685               | 826   | 953   | 0,986      | 0,001749                   |
| 0,001                                                                 | 772               | 863   | 964   | 0,705      | 0,000900                   |
| 0,0004                                                                | 910               | 902   | 974   | 0,348      | 0,000370                   |
| 0,0002                                                                | 992               | 915   | 981   | 0,249      | 0,000189                   |

Nous avons construit la courbe représentant les variations de  $\sqrt{x}$  en fonction de  $c(f_+ \cdot f_-^2)^{1/2}$ . Nous avons vu (formule 24) que cette courbe doit être une droite de coefficient angulaire égal à  $\sqrt{K}/2$  et d'ordonnée à l'origine nulle, si la valeur de  $\Lambda_{\infty}^*$  utilisée est la valeur exacte. Si l'on a choisi cette va-

leur trop grande ou trop petite, cette droite aura une ordonnée à l'origine respectivement positive ou négative. La courbe construite en utilisant la valeur  $\Lambda_{\infty}^* = 250$  ayant une ordonnée à l'origine positive, nous avons refait le même calcul avec les valeurs suivantes de  $\Lambda_{\infty}^*$  : 237.5 ; 220 ; 208 ; et 198 ohm<sup>-1</sup>. La dernière valeur essayée conduisant à une ordonnée à l'origine négative. La valeur exacte de  $\Lambda_{\infty}^*$  est déterminée par interpolation sur la courbe de la figure 9 :  $\Lambda_{\infty}^*$  choisi/ordonnées à l'origine obtenues. On trouve ainsi  $\Lambda_{\infty}^* = 209$  ohms<sup>-1</sup>. La courbe ne donne une droite que pour les trois ou quatre derniers points, c'est pourquoi nous nous sommes bornés à donner les valeurs calculées seulement pour les grandes dilutions.

Comme nous l'avons vu, le coefficient angulaire de cette droite est égal à  $\frac{\sqrt{K}}{2}$ . Cela nous permet de calculer la valeur de la constante de dissociation.

On obtient :

$$K = 3,1 \cdot 10^{-6}.$$

K étant connu, on peut calculer le coefficient de dissociation pour toutes les concentrations d'après l'équation de la loi d'action des masses qui se réduit à une équation de 3<sup>e</sup> degré :

$$(25) \quad x^3 + px + q = 0,$$

$$\text{dans lequel } x = \gamma \text{ et } p = -q = \frac{4c^2 f_+ f_-^2}{K}.$$

Comme les coefficients remplissent la condition :  $\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27} > 0$ , l'équation a une racine réelle et une seule. Dans l'impossibilité de faire autrement, le calcul est fait en prenant pour  $f_+$  et pour  $f_-$  les valeurs obtenues par application de la théorie de DEBYE (formule 11), ce qui n'est correcte qu'aux grandes dilutions. On peut remarquer cependant qu'une erreur sur  $f_+$  et  $f_-$  retentit peu sur la valeur correspondante de  $\gamma$ .

Le tableau suivant indique les résultats obtenus ; la troisième colonne contient les valeurs calculées d'après la formule (23), la quatrième indique celles obtenues par la solution de l'équation (25). La divergence entre les deux séries s'explique par le fait que la loi d'ONsAGER ne s'applique qu'aux grandes dilutions.

TABLEAU XII

| Conc.<br>équiv. gr. /l | Conc.<br>mol. gr. /l | $\gamma''$ | $\gamma$ | $c\gamma$<br>(mol. gr. /l.) |
|------------------------|----------------------|------------|----------|-----------------------------|
| 0,2                    | 0,1                  | 0,238      | 0,036    | 0,0036                      |
| 0,1                    | 0,05                 | 283        | 057      | 0029                        |
| 0,02                   | 0,01                 | 407        | 146      | 0015                        |
| 0,01                   | 0,005                | 452        | 214      | 0011                        |
| 0,002                  | 0,001                | 647        | 503      | 00050                       |
| 0,001                  | 0,0005               | 730        | 830      | 00042                       |
| 0,0004                 | 0,0002               | 861        | 870      | 00017                       |
| 0,0002                 | 0,0001               | 940        | 959      | 00010                       |

Connaissant le coefficient de dissociation du monochloracétate de cadmium, nous pouvons maintenant calculer la concentration réelle en ions  $\text{Cd}^{++}$  de la solution. Le potentiel doit être rapporté à cette concentration ionique réelle et non à la concentration totale, comme nous l'avons fait dans la courbe V de la figure 2. Par contre la courbe II de la figure 10 représente les variation du potentiel mesuré en fonction de  $\log c\gamma$ . On voit que la courbe, dont la marche était irrégulière par rapport à celle des autres sels étudiés, devient presque parallèle, du moins pour les grandes dilutions.

Courbe I de la figure 10 représente  $E_{\text{Cd}} = \varphi(\log c)$  pour le monochlor-  
 II        »        »         $E_{\text{Cd}} = \varphi(\log c\gamma)$  acétate de cadmium  
 III       »        »        les valeurs extrapolées de la courbe II.  
 IV       »        »         $E_{\text{Cd}} = \varphi(\log c)$  pour  $\text{CdCl}_2$ .

Si l'on construit maintenant la courbe de variation de la quantité  $E_0 = \varphi(\sqrt{6c\gamma})$  (fig. 3), les derniers points sont sensiblement en ligne droite et le coefficient angulaire de cette droite est très légèrement supérieur à celui de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL. Pour les calculs suivants, nous avons extrapolé la partie droite de la courbe, qui reste ainsi parallèle à la courbe du  $\text{CdCl}_2$ .

Si l'on cherche à déterminer  $E_0$  par la méthode de LA MER, on obtient les résultats suivants :

| $a = 3,8$                    |        |        |        |        |        |        |      |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| $\sqrt{6c}$ .....            | 0,0905 | 0,1132 | 0,1358 | 0,1698 | 0,2037 | 0,2264 |      |
| $E_0'$ .....                 | 3552   | 3357   | 3364   | 3373   | 3381   | 3385   |      |
| $\frac{RT}{2F} \log f$ ..... | 66     | 84     | 101    | 125    | 147    | 155    |      |
| $E_0$ .....                  | 3286   | 3273   | 3263   | 3248   | 3234   | 3230   |      |
| $a = 6,2$                    |        |        |        |        |        |        |      |
| $\sqrt{6c}$ .....            | 0,0832 | 0,1041 | 0,1249 | 0,1387 | 0,1734 | 0,2081 |      |
| $E_0'$ .....                 | 3346   | 3355   | 3362   | 3366   | 3375   | 3381   |      |
| $\frac{RT}{2F} \log f$ ..... | 42     | 52     | 60     | 66     | 77     | 87     |      |
| $E_0$ .....                  | 3304   | 3303   | 3302   | 3300   | 3298   | 3294   |      |
| $a = 6,6$                    |        |        |        |        |        |        |      |
| $\sqrt{6c}$ .....            | 0,0782 | 0,0977 | 0,1303 | 0,1629 | 0,1955 | 0,2150 |      |
| $E_0'$ .....                 | 3342   | 3352   | 3362   | 3372   | 3382   | 3387   |      |
| $\frac{RT}{2F} \log f$ ..... | 38     | 47     | 60     | 70     | 80     | 85     |      |
| $E_0$ .....                  | 3304   | 3305   | 3302   | 3302   | 3302   | 3302   |      |
| $a = 7,2$                    |        |        |        |        |        |        |      |
| $\sqrt{6c}$ .....            | 0,0717 | 0,0896 | 0,1075 | 0,1195 | 0,1493 | 1792   | 2091 |
| $E_0'$ .....                 | 3338   | 3349   | 3353   | 3359   | 3367   | 3375   | 3382 |
| $\frac{RT}{2F} \log f$ ..... | 34     | 41     | 48     | 52     | 62     | 70     | 78   |
| $E_0$ .....                  | 3304   | 3308   | 3305   | 3307   | 3305   | 3306   | 3304 |

Le potentiel normal de la solution est par conséquent égal à  $3303.10^{-4}$  v. Le diamètre est déterminé d'une façon moins sûre que dans les cas précédents, — nous l'admettons égal à  $(6.6 \pm 0.4)$  Å, ce qui est en concordance avec la valeur trouvée précédemment : 6,2 Å. (\*)

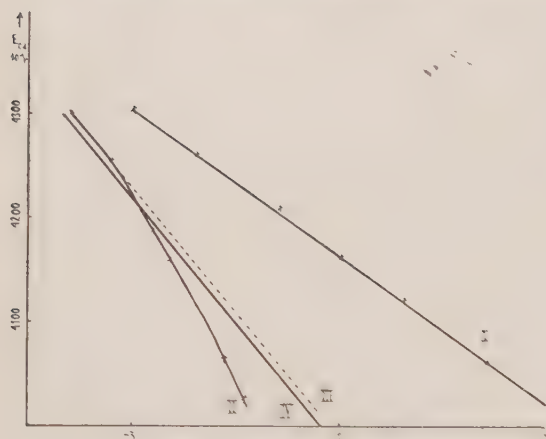


Fig. 10.

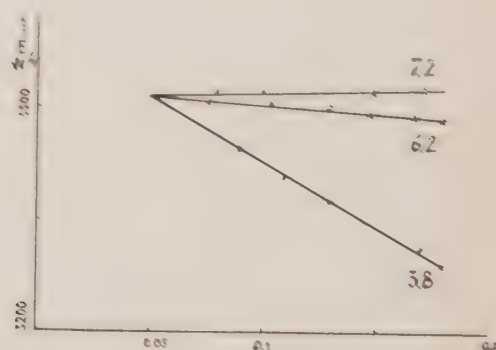


Fig. 11.

Nous avons donc montré que le monochloracétate de cadmium est un électrolyte faible, — nous avons pu déterminer sa constante d'équilibre et son coefficient de dissociation ce qui nous a permis d'expliquer l'anomalie que présentait la courbe des potentiels.

(\*) La détermination du rayon ionique est un problème ancien : plusieurs auteurs ont essayé de le déterminer mais la plupart de leurs mesures se réfèrent à l'état solide ou gazeux ; il y a peu de travaux relatifs aux rayons ioniques du cadmium en solution aqueuse.

A l'aide des potentiels d'ionisation d'après la théorie de BOHR, MEHN NAD SAHA [42] a trouvé la valeur de 0.91 Å pour le rayon ionique. BRAGG a déterminé les constantes du réseau cristallin du sulfure de cadmium et en a déduit 1.60 Å. Basé sur le même principe, HUGGINS [43] et plusieurs autres auteurs [48] ont trouvé 1.94 Å et 1.51 Å.

GÜNTHER SCHULZE [45] ont déterminé l'encombrement de l'espace observé pendant la réaction des permutites de cadmium avec différentes bases. Ils ont trouvé les rayons ionique et atomique respectivement 2.12 et 1.74 Å.

GRIMM WOLFF [46] WHEELER P. DAVEY [48], MASUNDER [47] et autres auteurs ont trouvé des dimensions semblables à celles indiquées.

Le rayon de l'ion en solution aqueuse a été déterminé par M. QUINIX [18] à l'aide des équations de LA MER et GRONWALL dans le cas du chlorure et du benzène sulfonate de cadmium. La valeur trouvée est 5.4 et 6.2 Å ce qui est en concordance avec nos résultats. STONEHILL a déterminé dans un travail récent le rayon ionique moyen du cadmium en présence d'autres électrolytes [49].

## CONCLUSIONS

L'étude expérimentale des propriétés électrochimiques de l'ion cadmium a été faite sur les sels suivants :

Trichloracétate de cadmium.  
Sulfosalicylate de cadmium  
Sulfanilate de cadmium  
Nitrobenzène sulfonate de cadmium  
Monochloracétate de cadmium.

L'ensemble de ces recherches a conduit à une détermination :

a) du coefficient d'activité de l'ion cadmium dans les différents sels étudiés ;

b) du potentiel normal du cadmium ;

c) de la conductibilité et de la conductivité limite du monochloracétate de cadmium par une méthode récente. Ces mesures ont permis d'établir la constante de dissociation de ce sel et son coefficient de dissociation aux différentes concentrations ce qui n'a fait l'objet d'aucun travail antérieur.

Les conclusions générales de ce travail sont les suivantes :

1. Dans le domaine des solutions diluées la théorie de DEBYE et HÜCKEL s'applique aux sels étudiés, (\*) à condition d'utiliser la formule plus complète de GRONWALL et LA MER, — ce qui est en rapport avec le fait que ces sels sont des électrolytes dissymétriques, pour lesquels les actions interioniques sont grandes.

2. Dans le cas d'un électrolyte faible, tel que le monochloracétate de cadmium, on vérifie, en tenant compte de l'équilibre entre les ions et les molécules non dissociées, que les lois de l'interaction ionique sont applicables aux ions en solution toujours dans le domaine des solutions diluées.

3. A l'aide de la méthode de GRONWALL et LA MER nous avons déterminé le rayon de l'ion cadmium. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau suivant. Le benzène sulfonate et le chlorure de cadmium ont été étudiés par M. QUINTIN.

|                          |                                                                         |                                                             |                                                                                                    |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CdCl}_2$<br>5,4 Å | $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2$<br>6,2 Å         | $\text{Cd}(\text{CCl}_3\cdot\text{COO})_2$<br>6,2 Å         | $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{H})_2$<br>6,2 Å |
|                          | $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3)_2$<br>6,2 Å | $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COO})_2$<br>6,6 Å |                                                                                                    |

---

(\*) A l'exception du nitrobenzène sulfonate de cadmium, qui présente une réaction chimique à l'anode.

Étant donné la précision du calcul, il ne semble pas que l'on puisse considérer comme ayant une signification physique, l'écart entre le rayon de l'ion cadmium dans les solutions de sels organiques et les solutions de chlorure. Dans ces conditions, on peut admettre que l'ion a le même rayon dans toutes les solutions étudiées et si l'influence de l'anion existe, elle doit être faible.

4. Pour les concentrations plus élevées, — au dessus de 0,01 molaire, la concordance entre la théorie et l'expérience est moins bonne. Cela s'explique par l'accroissement des forces interioniques, dont la forme mathématique nous échappe encore. Pour exprimer précisément ces phénomènes, il faudrait sans doute tenir compte des termes supérieurs de la série de GRONWALL et LA MER.

---

## BIBLIOGRAPHIE

### *Théorie générale des électrolytes*

- (<sup>1</sup>) S. ARRHENIUS. — *Bib. Svensk. Akad. Handl.*, **3**, 1884 ; *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **1**, 631, (1887).  
(<sup>2</sup>) G. N. LEWIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 1631, (1922).  
(<sup>3</sup>) LEWIS and RANDALL. — *Thermodynamics*, New-York, 1923.  
(<sup>4</sup>) C. DRUCKER. — *Z. Elektrochem.*, **11**, 211, (1905) ; **17**, 398, (1911) ; *Sammlung chem. techn. Vorträge*, Stuttgart, 1906.  
(<sup>5</sup>) A. ROTH. — *Z. Phys. Chem.*, **79**, 599, (1912).  
(<sup>6</sup>) BJERRUM. — *Z. Elektrochem.*, **24**, 321, (1918).  
(<sup>7</sup>) HERTZ. — *Annalen der Physik*, **37**, 1, (1912).  
(<sup>8</sup>) E. DARMOIS. — *Réunion Internationale de chimie physique*, 25, (1928).  
(<sup>9</sup>) MILNER. — *Trans. Faraday Soc.*, **15**, 148, (1919).  
(<sup>10</sup>) VAN LAAR. — *Z. Phys. Chem.*, **15**, 457, (1894) ; **19**, 318, (1896) ; *Archives Musée Taylor* (11), **7**, 59, (1900).  
(<sup>11</sup>) I. C. GOSH. — *Trans. Faraday Soc.*, **15**, 154, (1919) ; *J. Chem. Soc. London*, **113**, 449, 627, 707 et 790 (1918) ; *Z. Phys. Chem.*, **98**, 211, (1921).  
(<sup>12</sup>) P. DEBYE et E. HÜCKEL. — *Physik. Z.*, **24**, 185, (1923).  
(<sup>13</sup>) E. HÜCKEL. — *Ergeb. der exakten Naturwiss.*, **3**, 399, (1924).  
(<sup>14</sup>) P. DEBYE. — *Struktur der Materie*, Hirzel, Leipzig, 1933 ; *Z. Phys. Chem.*, **30**, 56, (1927) ; *Z. Elektrochem.*, **39**, 568, (1933).  
(<sup>15</sup>) FALKENHAGEN. — *Electrolytes*, Alcan. éd., Paris, 1934.  
(<sup>16</sup>) DEBYE et FALKENHAGEN. — *Physik. Z.*, **29**, 121 et 401, (1928).  
(<sup>17</sup>) P. DEBYE et L. PAULING. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2129, (1925).  
(<sup>18</sup>) M. QUINTIN. — *Activité et interaction ionique* (Actualités scientifiques et techniques) Hermann éd., Paris 1935 ; (<sup>18 bis</sup>) *C. R.*, **206**, 902, (1938).  
(<sup>19</sup>) J. N. BRÖNSTED et V. K. LA MER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 555, (1924).  
(<sup>20</sup>) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER. — *Physik. Z.*, **29**, 358, (1923).  
(<sup>21</sup>) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER et GREIFF. — *J. Phys. Chem.*, **35**, 2245, (1931).

### *Préparation des acides organiques*

#### 1) Acide trichloracétique.

- (<sup>22</sup>) KOLBE. — *Annalen*, **54**, 182.  
(<sup>23</sup>) LAURENT. — *Annales de chimie et phys.*, **3**, 10.  
(<sup>24</sup>) DUMAS. — *Annales de chimie et phys.*, **2**, 75.  
(<sup>25</sup>) CLERMONT. — *Annales de chimie et phys.*, **6**, 135.  
(<sup>26</sup>) CLOEZ. — *Annales de chimie et phys.*, **3**, 17, 300.  
(<sup>27</sup>) JUDSON. — *Berichte*, **3**, 782.

#### 2) Acide sulfosalicylique.

- (<sup>28</sup>) MENDIUS. — *Annalen*, **103**, 45.  
(<sup>29</sup>) REMSEN. — *Annalen*, **179**, 107.  
(<sup>30</sup>) PISANELLO. — *Gaz. chim. ital.*, **18**, 351.  
(<sup>31</sup>) HIRSCH. — *Berichte*, **33**, 3238.

## 3) Acide sulfanilique.

- (<sup>32</sup>) SCHMITT. — *Annalen*, **120**, 132.  
 (<sup>33</sup>) NEVILLE, WINTHER. — *Berichte*, **13**, 1941.  
 (<sup>34</sup>) LIMPRICHT. — *Berichte*, **7**, 1349.  
 (<sup>35</sup>) LAMBERTS. — *Chem. Zentralblatt*, **11**, 883, (1900).

## 4) Acide nitrobenzensulfonique.

- (<sup>36</sup>) WOHLFART. — *J. Prakt. Chemie*, **2**, 66 et 554.  
 (<sup>37</sup>) BLANKSMA. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **20**, 125.

## 5) Acide monochloracétique.

- (<sup>38</sup>) FÜRST. — *Annalen*, **206**, 78.  
 (<sup>39</sup>) HOFFMANN. — *Annalen d. Ch.*, **102**, 1.  
 (<sup>40</sup>) ROUSSANOV. — *J. de la Soc. chim. russe*, **23**, 222.  
 (<sup>41</sup>) WURZ. — *Annalen*, **102**, 95.

*Rayon ionique et atomique*

- (<sup>42</sup>) MEGH NAD SAHA. — *Nature*, **107**, 682, (1921).  
 (<sup>43</sup>) WHEELER P. DAVEY. — *Phys. Rev.*, **19**, 248, (1922) ; **22**, 211, (1923) ; **23**, 318, (1924)  
 (<sup>44</sup>) HUGGINS. — *Phys. Rev.*, **19**, 346, (1922) ; *Phys. Review*, **28**, 1086, (1926).  
 (<sup>45</sup>) GÜNTHER SCHULZE. — *Z. Physik*, **5**, 324 (1921) ; **11**, 260 (1922).  
 (<sup>46</sup>) GRIMM-WOLFF. — *Z. Phys. Chem.*, **119**, 254 (1926).  
 (<sup>47</sup>) MASUNDER. — *Z. Physik*, **66**, 119 (1930).  
 (<sup>48</sup>) NATTA et PASSERANI. — *Atti 3<sup>e</sup> Congresso di Quimica pura ed applicata*, 365, (1930).  
 (<sup>49</sup>) H. I. STONEHILL. — *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 533 (1933).

*Conductibilité des électrolytes forts*

- (<sup>50</sup>) ONSAGER. — *Physik. Z.*, **28**, 277 (1927) ; *Chem. Rev.*, **13**, 77 (1933).  
 (<sup>51</sup>) ONSAGER et FUOSS. — *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).  
 (<sup>52</sup>) R. M. FUOSS et G. A. KRAUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1019 et 2396 (1933).  
 (<sup>53</sup>) W. M. CLARK. — *The determination of Hydrogen ions*, London, 1928.  
 (<sup>54</sup>) WALDEN. — *Z. Phys. Chem. A* **162**, 1-30 oct. ; *Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*, 1924.  
 (<sup>55</sup>) DUNCAN MACINNES, SHEDLOWSKY, LEWIS, LONGWORTH. — *Nature*, London, **130**, 774 ; *Rockefeller Institute for Medical Research New York*, 1932.

*Mode opératoire.*

- (<sup>56</sup>) F. H. GETMAN. — *J. Chem. Soc.*, **39**, 1806 (1917).  
 (<sup>57</sup>) G. A. HULETT. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **7**, 333 (1905) ; *Phys. Rev.*, **22**, 321 (1906).  
 (<sup>58</sup>) W. KERP, H. IGGENA. — *Z. anorg. Chem.*, **25**, 54 (1900).  
 (<sup>59</sup>) W. G. PARKS et W. K. LA MER. — *J. Am. Chem.*, **56**, 90 (1934).

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 1. Introduction .....                      | 1  |
| 2. Objet du travail .....                  | 5  |
| 3. Méthode et mode opératoire .....        | 6  |
| 4. Appareillage et produits .....          | 8  |
| 5. Résultats expérimentaux .....           |    |
| a) Trichloracétate de cadmium .....        | 11 |
| b) Sulfosalicylate de cadmium .....        | 13 |
| c) Sulfanilate de cadmium .....            | 15 |
| d) Nitrobenzène sulfonate de cadmium ..... | 17 |
| e) Monochloracétate de cadmium .....       | 17 |
| Conductibilité .....                       | 18 |
| Méthode de Fuoss et Kraus .....            | 19 |
| Calculs numériques .....                   | 23 |
| 6. CONCLUSIONS .....                       | 27 |
| 7. Bibliographie .....                     | 29 |

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**LES COMPTEURS PHOTO-ÉLECTRIQUES  
ET LEURS APPLICATIONS**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 juin 1938.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

ROUSSY.



